



TITLE:

# 磁場配向を利用した固体NMR解析 手法の開発

AUTHOR(S):

久住, 亮介

---

CITATION:

久住, 亮介. 磁場配向を利用した固体NMR解析手法の開発. 京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 2019, 2018: 60-60

ISSUE DATE:

2019-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/241187>

RIGHT:

磁場配向を利用した固体 NMR 解析手法の開発

Applications of magnetic orientation techniques to solid-state NMR spectroscopy

京都大学大学院 農学研究科 森林科学専攻 久住 亮介

研究成果概要

時間的に変調された動的磁場を用いると、微結晶粉末を三次元的に配向させることができる。微結晶をあらかじめ UV 硬化樹脂へ分散させておけば、配向の達成後に UV を照射することで配向を固定することができる。こうして得られる微結晶の三次元配向体を擬単結晶と呼ぶ[1]。擬単結晶を固体 NMR へと応用すれば、微結晶粉末から化学シフトテンソル(CS テンソル)の主値と主軸方向を決定することが可能となる[2]。特に CS テンソルの主軸方向は数 mm サイズの巨大な単結晶が得られる場合にのみ精度よく決定できることから、擬単結晶化法は微結晶粉末から CS テンソルを得るための強力なツールとなる。一方、CS テンソルは単結晶 X 線回折などにより得られた結晶構造からの量子化学計算によっても得ることができる。そこで本研究では、量子化学計算により得られた CS テンソルを、擬単結晶の固体 NMR 測定により決定された実測の結果と比較した。

擬単結晶の固体 NMR により得られた CS テンソルとして、L-アラニン擬単結晶について得られた結果[2]を使用した。量子化学計算には BIOVIA Materials Studio に内包された NMR CASTEP を使用した。Perdew-Burke-Ernzerhof generalised gradient approximation (PBE-GGA)[3]を用いた密度汎関数理論(DFT)により、L-アラニンの単結晶データ[4]から CS テンソルの第一原理計算を行った。計算により得られた CS テンソルは MagresView[5]を用いて可視化させた。

Fig. 1 に、DFT 計算により得られた結果を示す。楕円体は原子核周りの電子による遮蔽の程度と方向(遮蔽テンソル)を表している。カルボキシ基炭素 C1 に着目すると、COO<sup>-</sup>面に直行する方向の遮蔽が大きくなっていることが分かる。また、COO<sup>-</sup>面内では、C1-C2 結合の方向の遮蔽軸が O2 原子側へと僅かにずれていることも分かった。これらの結果は擬単結晶の固体 NMR により得られた CS テンソルとよく一致している。今後、両手法による CS テンソルの決定精度について検討する予定である。

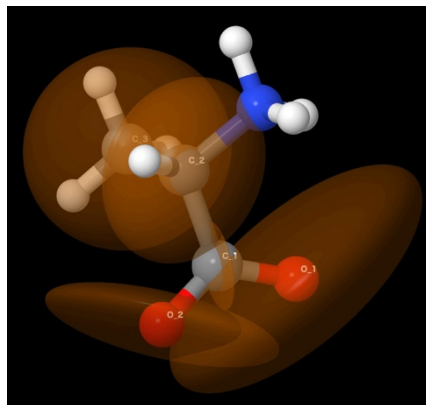


Fig. 1 Shielding tensors calculated for the L-alanine single crystal.

参考文献: [1], T. Kimura et al., *Langmuir* **22**, 3464 (2006); [2], R. Kusumi et al., *J. Magn. Reson.* **223**, 68 (2012); [3], J. P. Perdew et al., *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996); [4], H. J. Simpson, *Acta Crystallogr.* **20**, 550 (1966); [5], S. Sturniolo et al., *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **78**, 64 (2016).